



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 681 401 A5

⑤① Int. Cl.⁵: H 01 M 6/52
H 01 M 10/54

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 2523/90

㉗ Inhaber:
Xatofim AG, Stans

㉔ Anmeldungsdatum: 01.08.1990

㉔ Patent erteilt: 15.03.1993

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1993

㉗ Erfinder:
Lindermann, Walter, Sieblingen

㉔ Verfahren zur Aufbereitung von Batterien und Akkumulatoren.

㉔ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, mit dem Gemische von Batterien und Akkumulatoren verschiedener Arten aufbereitet werden können. Nach Entfernen der Knopfzellen durch optoelektronische Kennung und Separierung und durch automatische Gewichtssortierung, werden die Batterien und Akkumulatoren in flüssigem Stickstoff oder anderen verflüssigten Gasen tiefgekühlt, durch Schreddern und Prallen zerkleinert und mittels Sieben in eine Mantelfraktion und eine Elektrolytfraktion aufgetrennt. Die Mantelfraktion wird durch Magnetscheidung und nachträglichen Windsichten weiter zerlegt. Aus der Elektrolytfraktion werden zuerst die schwefelsäurelöslichen, dann die salpetersäurelöslichen Stoffe separiert. Der übrigbleibende Rückstand wird mittels Schweretrennung in eine Mangandioxyd-Fraktion, eine Kohlenstoff-Fraktion und in eine Siliciumdioxid-Dialuminiumtrioxyd-Fraktion zerlegt. Aus der Schwefelsäurelösung werden mit Hilfe von Ionenaustauschern die unterschiedlichen Ionen separiert. Die Ionenaustauschereluate werden elektrolysiert. Die Salpetersäurelösung wird ebenfalls mittels Ionenaustauscher und Elektrolyse weiter fraktioniert.



CH 681 401 A5

Beschreibung

Batterien sind als praktische, mobile Energiequellen beliebt und weit verbreitet. Die Gesamtmenge der verkauften Batterien nimmt aufgrund der hohen Zuwachsrates von netzunabhängigen Geräten ständig zu. Es gibt mehrere Batteriearten mit unterschiedlichen Eigenschaften und mit entsprechend unterschiedlichen Einsatzbereichen. Die Zink-Kohle-Batterie ist eine Allround-Batterie. Sie deckt sehr viele Einsatzbereiche ab. Sind höhere Leistungen gefragt oder wird Arbeitsfähigkeit bei niedrigen Temperaturen verlangt, werden Alkali-Mangan-Batterien eingesetzt. Für besondere Fälle, falls z.B. grosse Ströme gebraucht werden, sind wiederaufladbare Nickel-Cadmium-Akkumulatoren geeignet. Quecksilber-Knopfzellen werden dort verwendet, wo besonders kompakte Energiequellen benötigt werden. Autobatterien und Schiffsbatterien sind meistens Blei-Akkumulatoren. Die Schattenseite der häufigen und weit verbreiteten Anwendung von Batterien aller Arten zeigt sich, sobald es um die Frage der Entsorgung der verbrauchten Batterien geht. Jährlich fallen in Europa Tausende von Tonnen Altbatterien an. Batterien enthalten eine Reihe chemischer Substanzen, darunter viele Schwermetalle. Die häufigsten Substanzen sind Mangandioxyd (MnO_2), Eisen (Fe), Zink (Zn), Nickel (Ni), Cadmium (Cd), Blei (Pb), Kupfer (Cu), Quecksilber (Hg), Molybdän (Mo), Arsen (As), Lithium (Li), organischer und anorganischer Kohlenstoff, Wasser (H_2O), Kaliumhydroxyd (KOH), Zinkdichlorid (ZnCl_2), Ammoniumchlorid (NH_4Cl), Siliciumdioxyd (SiO_2) und Dialuminiumtrioxyd (Al_2O_3). Die Schwermetalle Cadmium, Blei, Mangan, Nickel, Kupfer und Molybdän sind toxisch. Die Substanzen Quecksilber und Arsen sind hoch giftig. Zinkverbindungen und Ammoniumsalze gehören ebenfalls zu den Stoffen, die nicht unbedenklich in die Umwelt freigelassen werden dürfen (sogenannte umweltrelevante Stoffe). Altbatterien müssen daher als Sondermüll behandelt werden und sollten nicht zusammen mit dem normalen Haushaltsmüll entsorgt werden.

Bis jetzt gibt es folgende Möglichkeiten für die Entsorgung von Altbatterien:

Für die Rückgewinnung des Altbleis aus Bleibatterien gibt es geeignete Techniken. Für die Aufarbeitung von Nickel-Cadmium-Akkumulatoren gibt es chemische und thermische Verfahren. Die Rückgewinnung des Quecksilbers aus Quecksilberoxyd-Zink-Knopfzellen ist technisch möglich, lohnt sich aber wirtschaftlich nicht. Eine betriebsreife Recyclingtechnik für Zink-Kohle-Batterien und Alkali-Mangan-Batterien gibt es bis jetzt noch nicht. Altbatterien dieser zwei Arten werden auf Sondermülldeponien eingelagert. Es gibt bis jetzt auch kein Verfahren, um Gemische von Batterien verschiedener Arten zu recyceln. Solche Batteriegemische müssen deshalb auch deponiert werden. Bei Sondermülldeponien besteht immer die Gefahr der Umweltgefährdung, insbesondere der Vergiftung des Trinkwassers und des Bodens. Die heutige Entsorgungstechnik verlangt ein artengetrenntes Sammeln der Batterien. Das ist organisatorisch und wirt-

schaftlich aufwendig und verlangt eine breite Information der Verbraucher über die Batteriearten und die entsprechenden Sammelstellen. Bis jetzt ist der Rücklauf von Altbatterien klein. Der grosse Teil der Batterien landet immer noch im normalen Hausmüll und wird in Hausmülldeponien eingelagert oder in Verbrennungsanlagen verbrannt. Bei der Verbrennung gelangen Quecksilberdämpfe in die Abgase. Die Schwermetalle gelangen in die Verbrennungsschlacke, die auch deponiert werden muss.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zu schaffen, mit dem Batterien und Akkumulatoren, in Form von artenungetrennten Gemischen so verarbeitet werden können, dass möglichst viele der Stoffe, aus denen die Batterien bzw. Akkumulatoren bestehen, in einer Form zurückgewonnen werden, in der sie wieder als Rohstoffe für neue Produkte verwendet werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss mit Hilfe der Ausbildungsmerkmale nach dem kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 gelöst.

Als Sammelgut fällt ein Gemisch von Batterien und Akkumulatoren unterschiedlicher Arten an. Beim neuen Entsorgungsverfahren kann unsortiertes Sammelgut verwendet werden. In einem ersten Schritt werden die Batterien und Akkumulatoren mittels optoelektronischer Kennung und Separation und automatischer Gewichtssortierung nach ihrer Grösse getrennt. Knopfzellen werden dadurch ausgesondert. Die verbleibenden Batterien und Akkumulatoren werden weiterverarbeitet. Sie werden mit flüssigem Stickstoff (N_2) oder anderen verflüssigten Gasen auf -100°C bis -190°C abgekühlt. Bei diesen Temperaturen sind sie hart durchgefroren und können somit leichter geschreddert werden. Nach dem Schreddern werden die Batterien und Akkumulatoren in einer Prallmühle oder einer Mühle anderer Art weiter zerkleinert und durch Absieben in zwei Fraktionen getrennt. Die eine Fraktion enthält die Mäntel bzw. die Gehäuse, die andere Fraktion den Inhalt (Elektrolyt) der Batterien und der Akkumulatoren. Die Mantelfraktion wird mittels Magnetscheidung in Magnetschrott und in eine nichtmagnetische Fraktion getrennt. Der Magnetschrott enthält die eisenhaltigen Teile. Die Komponenten der nichtmagnetischen Fraktion werden durch Windsichten nach ihrem spezifischen Gewicht weiter aufgetrennt. So können die Kunststoffe ausgesondert werden. Übrig bleibt nichtmagnetischer Schrott, der Zink, Molybdän, Kupfer und Blei enthält.

Das Innere der Batterien bzw. Akkumulatoren (Elektrolyt) wird im nächsten Verarbeitungsschritt in ein Schwefelsäurebad (H_2SO_4) gebracht. Schwefelsäurelösliche Stoffe gehen in die Lösung, unlösliche Stoffe bleiben im Rückstand. Dimangantrioxyd ist in Schwefelsäure löslich. Die Schwefelsäurelösung enthält Mangan (Mn^{2+}), Nickel (Ni^{2+}), Zink (Zn^{2+}), Cadmium (Cd^{2+}), Quecksilber (Hg^{2+}), Lithium (Li^+), Kalium (K^+) und Natrium (Na^+) in ionischer Form. Der Rückstand enthält Kohlenstoff (zum Teil als Graphit), Mangandioxyd (MnO_2), Siliciumdioxyd (SiO_2), Dialuminiumtrioxyd (Al_2O_3) und einen Teil des Cadmiums, des Quecksilbers, des Kupfers und des Bleis. Die Schwefelsäurelösung wird durch Ionenaustauscher in die einzelnen

Elemente aufgetrennt. Es werden Ionenaustauscher verwendet, die selektiv arbeiten. Die Elemente werden aus den Ionenaustauschern eluiert und einzeln aus dem Eluat elektrolysiert. Das Mangan wird anodisch abgeschieden. Der Rest wird katisch abgeschieden. Die Schwefelsäure wird regeneriert.

Der Rückstand, der nicht in Schwefelsäure löslich ist, wird in ein Salpetersäurebad (HNO_3) gebracht. Salpetersäurelösliche Stoffe gehen in die Lösung. Die nichtlöslichen Stoffe bleiben im Rückstand. Die Lösung wird mittels Ionenaustauscher und Elektrolyse in ihre Komponenten zerlegt. Die Salpetersäure wird regeneriert. Der Rückstand wird mittels Schweretrennung weiter aufgetrennt. Es resultieren drei Fraktionen. Die erste Fraktion enthält Mangandioxyd (MnO_2), die zweite Fraktion enthält Kohlenstoff (zum Teil als Graphit) und die dritte Fraktion enthält Siliciumdioxyd (SiO_2) und Dialuminiumtrioxyd (Al_2O_3).

Das Verfahren gemäss der Erfindung hat wesentliche Vorteile. Es können Gemische von Batterien verschiedener Arten verarbeitet werden. Das aufwendige nach Batterieart getrennte Sammeln bzw. das Sortieren von Batteriegemischen entfällt. Das Sammeln wird einfacher und als Folge davon ist zu erwarten, dass sich der Rücklauf von Altbatterien verbessert. Damit gelangen weniger Batterien in die Verbrennungsanlagen oder Hausmülldeponien. Die Emissionen können gesenkt werden. Es können auch Zink-Kohle-Batterien und Alkali-Mangan-Batterien verarbeitet werden, was bis anhin nicht möglich war. Der überwiegende Teil der in den Batterien enthaltenen Rohstoffe kann zurückgewonnen werden. Diese Rohstoffe können wiederverwertet werden und liegen somit nicht ungenutzt auf Sondermülldeponien. Dadurch belasten sie die Umwelt nicht. Pro Liter Ionenaustauschereluat können bis zu 150 g Metall-Kationen zurückgewonnen werden. Das Mangandioxyd dient als Rohstoff für neue manganhaltige Batterien. Die ausgesonderten Kunststoffe, die etwa 1% des Sammelgutgewichtes ausmachen, können zum Zweck der Wiederverwertung verkauft werden. Das Eisen wird ebenfalls separiert. Es fällt im Magnet-Schrott an. Weiter lassen sich Zink, Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Nickel elektrolytisch zurückgewinnen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Batterien und Akkumulatoren, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterien und Akkumulatoren abgekühlt und dann zerkleinert werden, dass die Zerkleinerungsstücke in Fraktionen getrennt werden, und dass diese Fraktionen in separaten Arbeitsgängen weiterverarbeitet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterien und Akkumulatoren vor der Zerkleinerung bis zur totalen Versprödung abgekühlt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterien und Akkumulatoren in flüssigem Stickstoff oder in anderen verflüssigten Gasen auf ca. -100°C bis -190°C abgekühlt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung in einer oder mehreren Stufen durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mantelfraktion mittels Magnetscheidung in Magnetschrott und einen nicht-magnetischen Rest getrennt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten des nicht-magnetischen Restes, vorteilhaft durch Windsichten, nach ihrem spezifischen Gewicht aufgetrennt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Inhalt der Batterien und Akkumulatoren in ein Schwefelsäure-Bad gebracht wird, um die in der Schwefelsäure löslichen Bestandteile von jenen Bestandteilen zu trennen, welche in der Schwefelsäure nicht löslich sind, dass die Schwefelsäurelösung durch einen Ionenaustauscher gelassen wird und dass die den Ionenaustauscher verlassende Lösung elektrolysiert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand, welcher nicht in Schwefelsäure löslich ist, in ein Salpetersäurebad gebracht wird, dass die Lösung mittels Ionenaustauscher und Elektrolyse in ihre Komponenten zerlegt wird und dass der Rückstand mittels Schweretrennung weiter aufgetrennt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus den Batterien und Akkumulatoren vor der Abkühlung mittels optoelektronischer Kennung und Separation und automatischer Gewichtssortierung die Knopfzellen ausgesondert werden.